

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

T S2/7/ALL

2/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001197346

WPI Acc No: 1974-71232V/197441

**Glass ceramic contg. calcium phosphate - for bone prostheses**

Patent Assignee: LEITZ GMBH ERNST (LEIT )

Number of Countries: 008 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 815374	A	19740916				197441 B
DE 2326100	A	19741212				197451
FR 2230598	A	19750124				197511
DE 2349859	A	19750417				197517
JP 50021015	A	19750306				197518
DE 2326100	B	19750522				197522
US 3922155	A	19751125				197550
JP 76008970	B	19760323				197616
GB 1441082	A	19760630				197627
DE 2349859	B	19760812				197634
US 3981736	A	19760921				197640
AT 7404229	A	19780515				197822
CH 613679	A	19791015				197945

Priority Applications (No Type Date): DE 2349859 A 19731004; DE 2326100 A 19730523

Abstract (Basic): BE 815374 A

Glass ceramic comprises by wt. 20-60% SiO<sub>2</sub>, 5-40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.7-20% Na<sub>2</sub>O, 0.4-20% K<sub>2</sub>O, 2.9-30% MgO and 5-40% CaO, and pref. 0.5-2.5% F. The CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and F are pref. used as Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub>. The glass is made by heating a mixt. of the components to 550-950 degrees C for 8-30 hrs., cooling to 350-550 degrees C for 2 hrs. then reheating to 700-1150 degrees C for 10-40 hrs to crystallise the glass, prior to final cooling. The material is used for bone prostheses into which natural bone will grow and knit.

Derwent Class: L01; L02; P32

International Patent Class (Additional): A61C-013/00; A61F-001/00; C03B-000/00; C03C-003/30; C03C-021/00

?

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

Int. Cl. 2:

C 03 C 3-22  
C 04 B 33-24  
A 61 F 1-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

1  
9  
7

DT 23 26 100 C3

# Patentschrift 23 26 100

11

21

22

43

44

45

AktENZEICHEN: P 23 26 1009-45

ANMELDETAG: 23. 5. 73

OFFENLEGUNGSTAG: 12. 12. 74

BEKANNTMACHUNGSTAG: 22. 5. 75

AUSGABETAG: 15. 1. 76

PATENTSCHRIFT STIMMT MIT DER AUSLEGESCHRIFT ÜBEREIN

30

Unionspriorität:

52 53 31

54

Bezeichnung:

Glaskeramisches Material mit Apatit-Kristallphase, insbesondere zur Verwendung für prothetische Zwecke, sowie Verfahren zu seiner Herstellung

73

Patentiert für:

Ernst Leitz GmbH, 6330 Wetzlar

72

Erfinder:

Brömer, Heinz, Dipl.-Chem., 6331 Hermannstein;  
Käs, H.-Herbert, Dipl.-Phys. Dr., 6301 Wetzlar; Pfeil, Emanuel, Prof. Dr.,  
3550 Marburg

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-OS 20 08 010

DT-OS 20 61 513

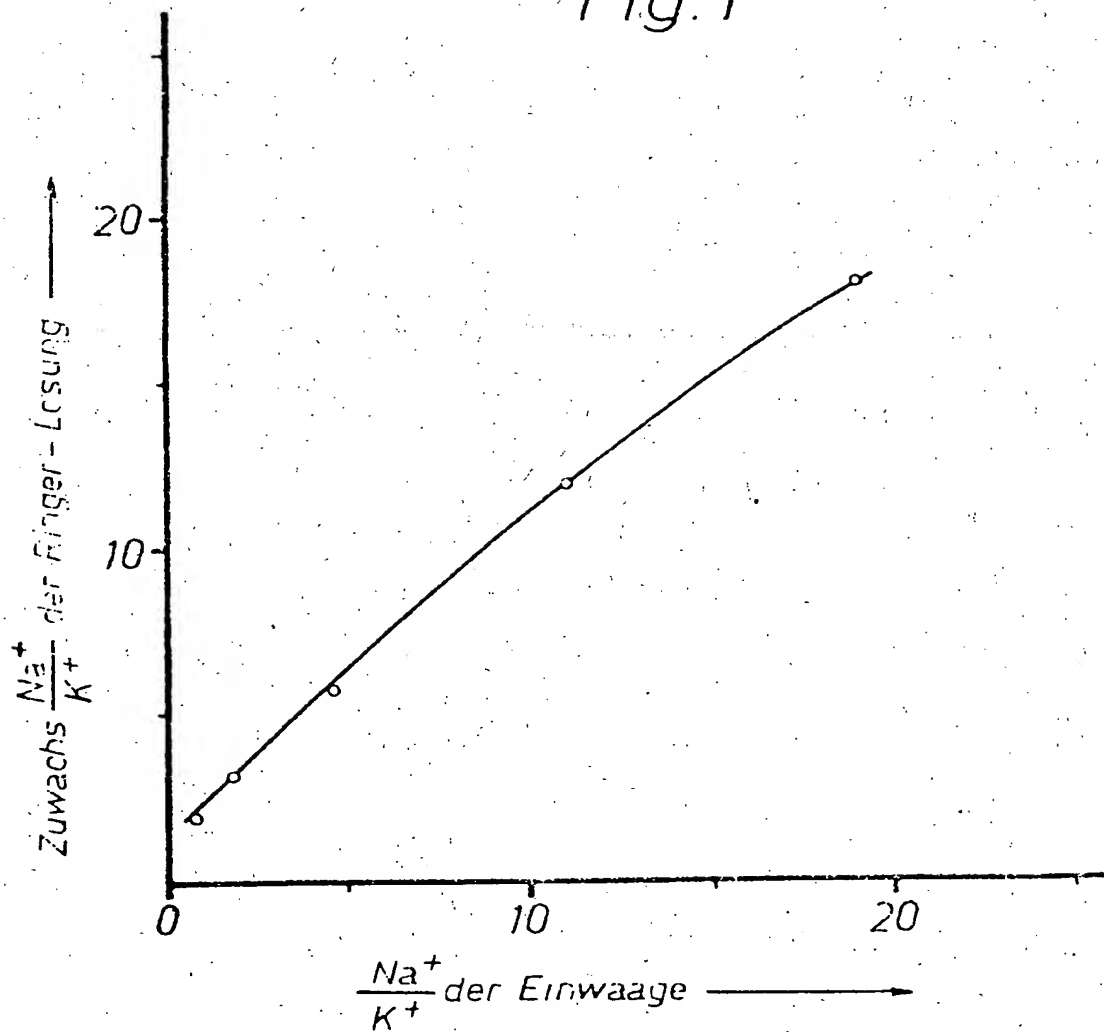
GB 10 89 202

US 34 43 261

ZEICHNUNGEN BLATT I

Nummer: 23 26 100  
Int. Cl.: C 03 C 3-22  
Bekanntmachungstag: 22. Mai 1975

Fig. 1



## Patentansprüche:

1. Glaskeramisches Material mit Apatit-Kristallphase, insbesondere zur Verwendung für prothetische Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

- 20 bis 60 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ , — 29,5-70
- 5 bis 40 Gewichtsprozent  $\text{P}_2\text{O}_5$ , — 5,5-23,5
- 2,7 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ , — 6-22,5
- 0,4 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$ , — 0-2,5
- 2,9 bis 30 Gewichtsprozent  $\text{MgO}$  und — 0-4
- 5 bis 40 Gewichtsprozent  $\text{CaO}$  — 5,5-23

besteht.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,05 bis 3 Gewichtsprozent Fluor ( $\text{F}_2$ ) enthält.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

- 30 bis 60 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ ,
- 5 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,
- 3 bis 10 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 3 bis 10 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 5 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{MgO}$  und
- 10 bis 30 Gewichtsprozent  $\text{CaO}$

besteht.

4. Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,5 bis 2,5 Gewichtsprozent Fluor ( $\text{F}_2$ ) enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines Materials nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

a) das Erschmelzen eines Gemenges, bestehend aus

- 20 bis 60 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ ,
- 2,7 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 0,4 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 2,9 bis 30 Gewichtsprozent  $\text{MgO}$ ,
- 5 bis 25 Gewichtsprozent  $\text{CaO}$  und
- 10 bis 30 Gewichtsprozent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;

b) das folgende Temperatur-Zeit-Programm:

- a) Aufheizen auf eine zwischen 550 und 950°C liegende Temperatur ( $T_{KB}$ ) optimaler Kristallbildungsgeschwindigkeit und Beibehalten dieser Temperatur ( $T_{KB}$ ) zwischen 8 und 30 Stunden,
- b) Reduzieren auf eine zwischen 350 und 550°C liegende Temperatur ( $T_0$ ) und Beibehalten dieser Temperatur ( $T_0$ ) zwischen 2 und 5 Stunden,
- c) Erhöhen auf eine zwischen 700 und 1150°C liegende Temperatur ( $T_{KW}$ ) optimaler Kristallwachstumsgeschwindigkeit und Beibehalten dieser Temperatur ( $T_{KW}$ ) zwischen 10 und 40 Stunden,
- d) Abkühlen auf Raumtemperatur in an sich bekannter Weise.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemenge an Stelle von Calciumorthophosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bis zu 25 Gewichtsprozent Calciummetaphosphat ( $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ) verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ge-

menge zusätzlich bis zu 5 Gewichtsprozent Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) zugesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Gemenge aus

- 30 bis 60 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ ,
- 3 bis 10 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 3 bis 10 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 5 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{MgO}$ ,
- 10 bis 20 Gewichtsprozent  $\text{CaO}$  und
- 20 bis 30 Gewichtsprozent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemenge an Stelle von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  verwendet werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Gemenge aus

- 38,0 bis 47,3 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ ,
- 2,7 bis 12,0 Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 0,4 bis 6,8 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$ ,
- 2,9 bis 16,5 Gewichtsprozent  $\text{MgO}$ ,
- 10,0 bis 23,6 Gewichtsprozent  $\text{CaO}$ ,
- bis zu 25,5 Gewichtsprozent  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  oder
- bis zu 18,4 Gewichtsprozent  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  und
- zusätzlich
- bis zu 4,0 Gewichtsprozent  $\text{CaF}_2$

durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 7 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemenge an Stelle von Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) mindestens eine andere Fluorionen abgebende Verbindung in äquimolarer Menge zugesetzt wird.

Die Erfindung betrifft ein glaskeramisches Material, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des so hergestellten Materials insbesondere als Knochenersatzmaterial.

Für Osteoplastik und Osteosynthese werden neben Knochentransplantaten bereits Metalle — wie beispielsweise Silber und Tantal —, Metallverbindungen — wie beispielsweise der chirurgische Edelstahl oder Chrom-Kobalt-Legierungen — und Kunststoffe — wie beispielsweise Polyäthylen, Methacrylate oder Silikon-Kautschuk — eingesetzt.

Zwar kann die Körperverträglichkeit einiger der genannten Implantate im tierischen bzw. menschlichen Organismus als zufriedenstellend bezeichnet werden; jedoch ist keines der genannten bzw. bislang bekannten oder erprobten Materialien in der Lage, mit den Knochen im lebenden Organismus zu verwachsen.

Bekanntlich besteht die Substanz des tierischen bzw. menschlichen Knochens im wesentlichen aus dem Hydroxyl-Apatit ( $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ), welcher in inniger Mischung von Eiweißkörpern (Kollagen) durchsetzt ist. Die sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzung von Knochenersatzmaterial und Knochen ist der Grund dafür, daß die bislang bekannten synthetischen Knochenersatzmaterialien nicht mit der Knochenmasse verwachsen.

Es ist daher bislang bestenfalls gelungen, durch zweckmäßige Formgebung des Implantates eine gewisse mechanische Verankerung zu erreichen, wobei das knochen-nahe Gewebe die Ersatzmasse einfach umschließt. Der so hergestellte Kontakt zwischen künstlichem Implantat und Knochen bleibt indes immer schwach und kann insbesondere nicht den üblichen Belastungen ausgesetzt werden.

Es ist bereits bekannt, daß die Regeneration von Knochensubstanzen vom Mineral Hydroxyl-Apatit ausgeht. Diese Substanz wirkt dabei offenbar als Ansatzpunkt für den Eiweißkörper der Knochenmasse. Ausgehend von den Apatit-Keimen wird also ein vollständiger Knochen aufgebaut. Dabei werden gleichzeitig auch Verbindungen zu noch vorhandenen Knochenfragmenten hergestellt (Callus-Bildung).

Nun wäre es an sich möglich, Apatit in gesinterter Form als Knochenersatzmaterial zu verwenden. Dieses Verfahren hätte jedoch den entscheidenden Nachteil, daß zur Erzielung einer ausreichenden Anfangsstabilität der Prothese bzw. des Protheseteils sehr große Mengen von Apatit eingeführt werden müßten, die weit über die zum Aufbau eines Knochens benötigten Mengen hinausgingen. Unter derartigen Bedingungen dauern die Regeneration und der endgültige Aufbau eines tragfähigen Knochenersatzes jedoch viel zu lange.

Von L. L. Hench, R. J. Splinter, T. K. Greenlee und W. C. Allen wurde in einem Aufsatz unter dem Titel: »Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials« aus J. Biomed. Mater. Res. Symposium, Nr. 2 (Part. 1), 1971, S. 117 bis 141, vorgeschlagen, als Knochenersatz solche apatithaltigen Materialien zu verwenden, die von sich aus bereits eine genügende Festigkeit besitzen, so daß nach dem Einwachsen sofort eine volle Belastbarkeit erreicht wird. Es werden in diesem Artikel glaskeramische Materialien vorgeschlagen, in denen durch geeignete thermische Behandlung Apatit-Keime in genügender Zahl erzeugt werden, an welchen in bekannter Weise das Knochenwachstum stattfinden kann. Dabei dürfte es als sicher gelten, daß dieses Material mit dem vorhandenen Knochen in situ verwachsen kann.

Diese von Hench u. a. vorgeschlagenen Glaskeramiken besitzen jedoch schwerwiegende Nachteile, welche ihre Verwendung im tierischen bzw. menschlichen Organismus — insbesondere bei größeren Ersatzstücken — zu einer schweren Gefährdung des Implantat-Trägers werden lassen kann.

Da bekanntlich das Verhältnis der beiden Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  zueinander für die Funktion der Nerven und Muskeln im tierischen Organismus ausschlaggebend ist, verändern bereits relativ geringe Verschiebungen besonders der Kaliumionen-Konzentration die Erregbarkeit der Nerven und führen so zu schweren Herzschädigungen. Das genannte Ionenverhältnis ist um so bedeutsamer, als die extrazelluläre Kaliumionen-Konzentration, die praktisch allein die Bedeutsame ist, nur etwa 2% des Gesamtkaliumgehaltes eines Organismus ausmacht. Störungen in diesem geringen, insgesamt nur etwa 2 bis 3 g  $\text{K}^+$  umfassenden extrazellulären Material können schon durch verhältnismäßig geringe Verschiebungen im Kaliumgehalt des Blutes bzw. der Lymphe hervorgerufen werden.

Ähnliche Überlegungen müssen auch für die Ionen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  angestellt werden, die ebenfalls

im tierischen bzw. menschlichen Organismus in einem unveränderlichen Verhältnis und in einer ebenfalls unveränderlichen Konzentration vorhanden sind, deren Verschiebung schwere Schädigungen in den betroffenen Organismen hervorrufen muß.

Die von Hench u. a. vorgeschlagenen Glaskeramiken werden aus reinen Natrium-Calcium-Gläsern hergestellt.

Es versteht sich von selbst, daß bei der bekannten Fähigkeit der Gläser, als Ionenaustauscher zu wirken, hier ein Potential von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen vorhanden ist, welches einmal die Konzentration dieser beiden Ionen in der Umgebung des glaskeramischen Implantates durch einfache Auslaugung stark verändern wird und zum anderen auch die Konzentration der Ionen-Antagonisten — z. B.  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  — durch Austauschadsorption erheblich vermindern wird. Es ist daher zu erwarten, daß sich bei größeren Ersatzstücken die Einwirkung auf die jeweilige Ionenkonzentration sogar in Abhängigkeit von der geometrischen Form auf weiter abliegende Organe und deren Funktionen erstrecken wird. Insbesondere ist dann eine hohe Verschiebung der Ionenverhältnisse zu erwarten, wenn — was aus medizinisch-technischen Gründen besonders günstig ist — die Glaskeramiken in Form poröser Sinter- oder Schaummaterialien eingesetzt werden.

Ein weiterer erheblicher Nachteil der bekannten Glaskeramiken ist ihre relativ geringe Keimbildungsneigung. Dies führt zu äußerst langen und technisch aufwendigen Rekristallisations-Prozessen. Außerdem ist die Anzahl der gebildeten Keime pro Volumeneinheit technologisch schwer beherrschbar, da sie von vielerlei Imponderabilien, wie Reinheitsgrad der chemischen Ausgangssubstanzen, Wärmevergangenheit des Glases, Schmelztiegelmaterial, Konstanz des Wärmefahrplans usw., abhängig ist.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Material zu schaffen, das die Nachteile der bisher bekannten Knochenersatzmaterialien nicht besitzt und das gleichzeitig die zum innigen Verwachsen erforderliche Apatit-Struktur aufweist und sich schließlich durch eine gute Organverträglichkeit auszeichnet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das in den Ansprüchen 1 bis 4 genannte glaskeramische Material sowie durch das in den Ansprüchen 5 bis 11 beschriebene Herstellungsverfahren gelöst.

An Hand der folgenden Tabellen und Figuren werden einige Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung näher erläutert. Ein Glas, das aus einem Gemenge der folgenden Zusammensetzung (Beispiel 1 der Tabelle 1)

46,2 Gewichtsprozent $\text{SiO}_2$ ,
25,5 Gewichtsprozent $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,
20,2 Gewichtsprozent $\text{CaO}$ ,
2,9 Gewichtsprozent $\text{MgO}$ ,
4,8 Gewichtsprozent $\text{Na}_2\text{O}$ ,
0,4 Gewichtsprozent $\text{K}_2\text{O}$

erschmolzen wurde, wird, wie weiter unten angegeben, rekristallisiert und anschließend am Rückflußkühler 6,5 Stunden in einer Ringer-Lösung gekocht. Die Ringer-Lösung wird nach folgendem Rezept hergestellt: Eine Tablette, bestehend aus:

1,1250 g $\text{NaCl}$ ,
0,0525 g $\text{KCl}$ ,
0,0225 g $\text{CaCl}_2$ ,
0,0250 g $\text{NaHCO}_3$ ,



wird in 500 ml destilliertem Wasser gelöst und anschließend 15 Minuten lang bei 121°C im Autoklav sterilisiert.

In der Fig. 1 ist das Ergebnis der Auslaugung dargestellt. Auf der Ordinate ist das  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Verhältnis der Glaseinwaage angegeben. Die ausgezogene Kurve gibt den Zuwachs des  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Verhältnisses in der Ringer-Lösung nach 6,5stündigem Kochen am Rückflußkühler als Funktion des  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Verhältnisses der Glaseinwaage an. Die Fig. 1 zeigt, daß durch entsprechende Variation des genannten Ionenverhältnisses in der Ausgangszusammensetzung des glaskeramischen Materials ein für den Organismus

optimal erwünschter Wert in der Lösung erreicht werden kann. Ähnliche Überlegungen gelten für das  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis, wobei in diesem Fall allerdings noch Ionenaustauschvorgänge berücksichtigt werden müssen.

Als Ergebnis dieser Behandlung wurde gefunden, daß es möglich ist, Gläser zu erschmelzen, die bei Rekristallisation Apatit-Struktur zeigen, gleichzeitig aber beim Auslaugen in Ringer-Lösung  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen bzw.  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen im gewünschten Verhältnis abgeben.

In der folgenden Tabelle 1 sind weitere erfindungsgemäße Gemengezusammensetzungen angegeben.

Tabelle 1 (Gewichtsprozent)

	Lfd. Nummer						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{SiO}_2$	46,2	43,0	45,6	46,5	47,3	43,0	43,0
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,5	21,0	22,3	22,7	23,2	21,0	21,0
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CaO}$	20,2	16,0	16,0	16,0	16,0	15,0	14,0
$\text{MgO}$	2,9	7,0	7,0	7,0	7,0	8,0	9,0
$\text{Na}_2\text{O}$	4,8	12,0	8,4	7,2	6,0	12,0	12,0
$\text{K}_2\text{O}$	0,4	1,0	0,7	0,6	0,5	1,0	1,0

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Lfd. Nummer					
	8	9	10	11	12	13
$\text{SiO}_2$	43,0	43,0	43,0	43,0	58,3	50,0
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	21,0	21,0	21,0	21,0	—	—
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	—	—	—	—	7,5	8,5
$\text{CaO}$	13,0	12,0	11,8	11,0	7,0	11,5
$\text{MgO}$	10,0	11,0	11,5	12,0	5,0	5,0
$\text{Na}_2\text{O}$	12,0	12,0	5,9	12,0	3,0	20,0
$\text{K}_2\text{O}$	1,0	1,0	6,8	1,0	19,2	5,0

Die definierte Rekristallisation der Apatit-Struktur in dem erfindungsgemäßen Material wird insbesondere durch einen Zusatz von Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) begünstigt.

Die Tabelle 2 zeigt Beispiele von Gemengezusammensetzungen, die zusätzlich  $\text{CaF}_2$  enthalten und bei denen die Calcium-Phosphatverbindung entweder  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ist. Es ist indes auch möglich, Gemengezusammensetzungen vorzusehen, die die genannten Calcium-Phosphate nebeneinander enthalten.

Tabelle 2 (Gewichtsprozent)

	Lfd. Nummer											
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\text{SiO}_2$	43,0	38,0	38,0	38,0	46,0	43,0	43,0	43,0	46,0	43,0	43,0	43,0
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,0	21,0
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	13,4	18,4	13,4	13,4	13,4	16,4	13,4	13,4	13,4	13,4	—	—
$\text{CaO}$	18,6	18,6	18,6	23,6	18,6	18,6	18,6	21,6	18,6	18,6	11,0	10,0
$\text{MgO}$	11,5	11,5	16,5	11,5	11,5	11,5	14,5	11,5	11,5	11,5	11,5	10,5
$\text{Na}_2\text{O}$	5,7	5,7	5,7	5,7	2,7	2,7	2,7	2,7	5,7	5,7	5,7	5,7
$\text{K}_2\text{O}$	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	3,8	3,8	6,8	6,8
$\text{CaF}_2$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	1,0	3,0

cht  
das  
er-  
igt  
  
en,  
bei  
tig  
nd  
3c-  
  
3s-

Die Nukleationswirkung bei Zugabe von  $\text{CaF}_2$  läßt sich sehr anschaulich an Hand von einigen Gemengezusammensetzungs-Beispielen darstellen.

In der folgenden Zusammenstellung der Tabelle 3 sind drei Beispiele enthalten, die bereits in den beiden vorstehenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt wurden.

Tabelle 3 (Gewichtsprozent)

	Aus Tabelle 1	Aus Tabelle 2	
	lfd. Nr. 10	lfd. Nr. 24	lfd. Nr. 25
	Numerierung in Fig. 2		
	I	II	III
$\text{SiO}_2$	43,0	43,0	43,0
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	21,0	21,0	21,0
$\text{CaO}$	11,8	11,0	10,0
$\text{MgO}$	11,5	11,5	10,5
$\text{Na}_2\text{O}$	5,9	5,7	5,7
$\text{K}_2\text{O}$	6,8	6,8	6,8
$\text{CaF}_2$	—	1,0	3,0
Röntgeno- grafisch bestimmte Komponente	sehr schwache Kristallisa- tion; Kri- stalle nicht identifizier- bar	deutliche Kristallisa- tion von Apatit	sehr starke Kristallisa- tion von Apatit

In der Fig. 2 sind in schematischer Darstellung die Strich-Diagramme auf Grund von Röntgen-  
diffraktometer-Aufnahmen von glaskeramischen Ma-  
terialien, die aus den in Tabelle 3 unter I bis III  
aufgeführten Gemengebeispielen erschmolzen wurden,

Tabelle 4

Bragg-Winkel (°)	d-Werte (Å)	Indizes (hkl)	Bezeichnung der Komponente	ASTM- Kartei-Nr.
33,4	2,68	300	Carbonat-Apatit (Dahlit)	13—1
33,3	2,69	300	Carbonat-Apatit	19—272
32,3	2,77	142	Carbonat-Apatit (Dahlit)	13—1
32,2	2,78	211/112	Carbonat-Apatit	19—272
28,8	3,07	001	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	9—210
26,2	3,40	002	Carbonat-Apatit	19—272
23,4	3,80	—	Nagelschmittit	5—0644

Es muß hervorgehoben werden, daß die Identi-  
fizierung der angegebenen Mineralkomponenten die  
allgemeine, kristallografisch begründete Aussage zu-  
läßt, daß es sich in den untersuchten Materialproben  
um die Herausbildung einer Apatit-Kristallgitter-  
struktur handelt, da zwischen dem Carbonat-Apatit  
mit dem Mineralnamen Dahlit (ASTM-Kartei-Nr.  
13—1) bzw. dem Carbonat-Apatit (ASTM-Kartei-Nr.  
19—272) und beispielsweise dem Hydroxyl-Apatit  
oder dem Fluor-Apatit Isotropie- bzw. zumindest  
Isotypie-Beziehungen vorhanden sind.

angegeben. Die jeweilige Höhe der diskreten Linien  
ist ein Maß für die relative Intensität des betreffenden  
Peaks und diese wiederum ein Maß für den Kristalli-  
nitätsgrad der jeweiligen Mineralkomponente. Die  
Röntgenaufnahmen wurden bei folgenden Bedingun-  
gen durchgeführt:

Röntgenstrahlung	$\text{CuK}_\alpha$
Wellenlänge	1,5418 Å
Filter	Ni
Spannung	40 kV

Innerhalb eines  $\theta$ -Intervalls von etwa 23 bis 34°  
( $\theta$  = Bragg'scher Reflexionswinkel oder Glanzwinkel)  
traten alle charakteristischen Peaks auf. Mit Hilfe  
der ASTM-Kartei konnten die Diagramme identi-  
fiziert werden.

Im oberen Teil I der Fig. 2 sind lediglich drei  
intensitätsschwache Linien angedeutet, die eine zu-  
verlässige Bestimmung der Substanz noch nicht  
ermöglichen. Während Beispiel I keinen  $\text{CaF}_2$ -Zusatz  
hatte, ist in dem mittleren Teil II der Fig. 2 ein  
Material ausgewertet, das 1 Gewichtsprozent  $\text{CaF}_2$   
enthält und derselben Temperatur-Zeit-Behandlung  
unterworfen wurde wie Beispiel I. Es treten bereits  
charakteristische Linien auf, die ihre Identifizierung  
als Apatit ermöglichen. Schließlich zeigt Beispiel III  
eine Aufnahme eines Materials, das aus einem Ge-  
menge erschmolzen wurde, das unter anderem 3 Ge-  
wichtsprozent  $\text{CaF}_2$  enthält. Das ausgeprägte Dif-  
fraktometer-Diagramm läßt eindeutig auf das Vor-  
handensein der mineralischen Komponente Apatit  
schließen. Damit ist klar bewiesen worden, daß die  
Zugabe eines Fluorides — insbesondere  $\text{CaF}_2$  —  
zu dem Gemenge bei Einhaltung eines spezifischen  
Temperatur-Zeit-Programms zu einer Kristallphase  
mit Apatitstruktur in der glaskeramischen Matrix  
führt. In der Tabelle 4 ist das Auswertergebnis der  
in Fig. 2 dargestellten Diagramme angegeben.

In Fig. 3 wird das für das erfindungsgemäß  
Verfahren optimale Temperatur-Zeit-Programm sche-  
matisch veranschaulicht. Es bedeuten die Abkür-  
zungen:

$T_{KB}$  = Temperatur maximaler Kristallbildungs-  
geschwindigkeit;

$T_{KW}$  = Temperatur maximaler Kristallwachstum-  
geschwindigkeit;

$T_0$  = Einstelltemperatur.

Dabei gelten für die einzelnen Temperatur- bzw. Zeitangaben die folgenden Intervalle:

$T_{KB}$	550—950°C
$T_{KW}$	700—1150°C
$T_0$	350—550°C
$t_1$	8—30 h
$t_2$	2—5 h
$t_3$	10—40 h

Die Schmelz- bzw. Temperführung eines Ausführungsbeispiels ist nachfolgend beschrieben:

Erschmelzen eines Gemenges, das sich beispielsweise in einem Platintiegel befindet, bei etwa 1480°C innerhalb eines Zeitintervalls von etwa 3 bis 4 Stunden. Danach erfolgt normale Abkühlung auf Zimmertemperatur, oder aber es schließt sich sogleich das in Fig. 3 grafisch dargestellte Temperprogramm zur Erzeugung einer apatitstrukturhaltigen Glaskeramik an.

Durch eine gezielte Wärmebehandlung gemäß dem oben angegebenen Temperprogramm wird in dem Material ein Kristallitgrößen- und Kristallitanzahl-Gradient erzeugt.

Es sei hervorgehoben, daß der Zusatz von untergeordneten Anteilen von  $B_2O_3$  oder anderen in der Glastechnologie allgemein üblichen Substanzen mit Ausnahme toxikologisch wirksamer Verbindungen (wie  $BeO$ ,  $PbO$  u. a.) auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt.

Die Verwendung der so hergestellten Keramiken als partielles oder vollständiges Ersatzmaterial für Knochen bzw. Zähne ist außer den bereits genannten Vorteilen wie Organverträglichkeit, vollständiges Verwachsenkönnen mit dem im Organismus befindlichen Knochen bzw. Zähne ist außer den bereits genannten weil diese Materialien vielfach mechanisch verarbeitbar sind. Diese Glaskeramiken sind in Formen gießbar, sie sind plastisch verformbar, man kann sie pressen, schneiden, blasen, fräsen, sägen, feilen, bohren usw. Als poröse Sinter- bzw. Schaummaterialien erzielt man eine sehr große spezifische Oberfläche. Dieses Material ist daher ebenfalls als Füllmaterial geeignet. Schließlich können sie für gewisse dekorative Zwecke mit dispersiv eingelagerten Pigmenten oder Färbungen versehen sein. Ebenso ist es möglich, die festkörpermechanischen Parameter durch gezielte Einlagerungen nach Art der faserverstärkten Materialien zu optimieren.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

8

Fig. 2

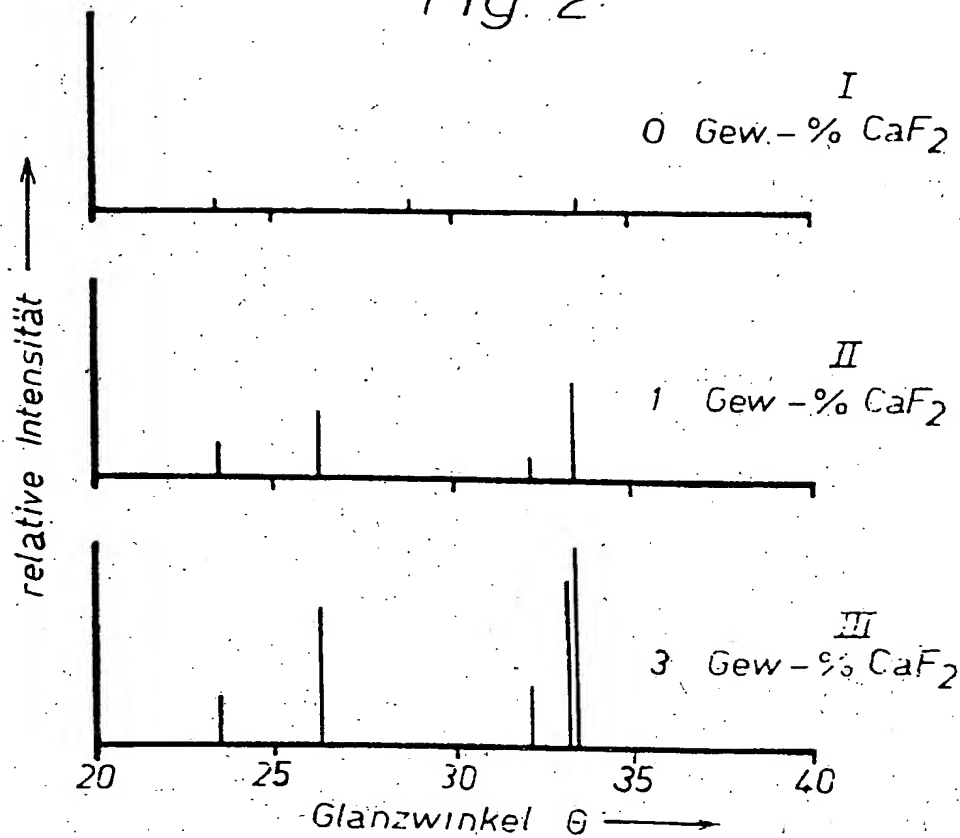


Fig. 3

